

УДК 543.423: 543.08

АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ СИСТЕМ РЕГИСТРАЦИИ И ОБРАБОТКИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

В.А.Лабусов, В.И.Попов, А.Н.Путьмаков, А.В.Бехтерев*, Д.О.Селюнин*
Институт автоматики и электрометрии СО РАН
Новосибирск

* ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
630090, Новосибирск, а/я 376
labusov@vmk.ru

Рассмотрены результаты работы по созданию анализаторов многоканальных атомно-эмиссионных спектров МАЭС на основе многокристалльных сборок линеек фотодиодов. Анализатор МАЭС является современным средством измерения интенсивностей спектральных линий и последующего количественного, полуколичественного и качественного элементного анализа вещества. Приведены структурная схема, характеристики анализатора МАЭС, а также оптические схемы и параметры оснащаемых ими спектрометров.

Лабусов Владимир Александрович – научный сотрудник Института автоматики и электрометрии СО РАН, технический директор ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – оптоэлектроника, спектральное приборостроение.

Автор 26 публикаций.

Попов Владимир Иванович – генеральный директор ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – оптоэлектроника, спектральное приборостроение.

Автор 17 публикаций.

Путьмаков Анатолий Николаевич – ведущий инженер Института автоматики и электрометрии СО РАН, руководитель отдела ввода в эксплуатацию и технического обслуживания ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – микроэлектроника, спектральное приборостроение.

Автор 20 публикаций.

Бехтерев Алексей Владимирович – руководитель отдела микроэлектроники ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – микроэлектроника, оптоэлектроника.

Автор 7 публикаций.

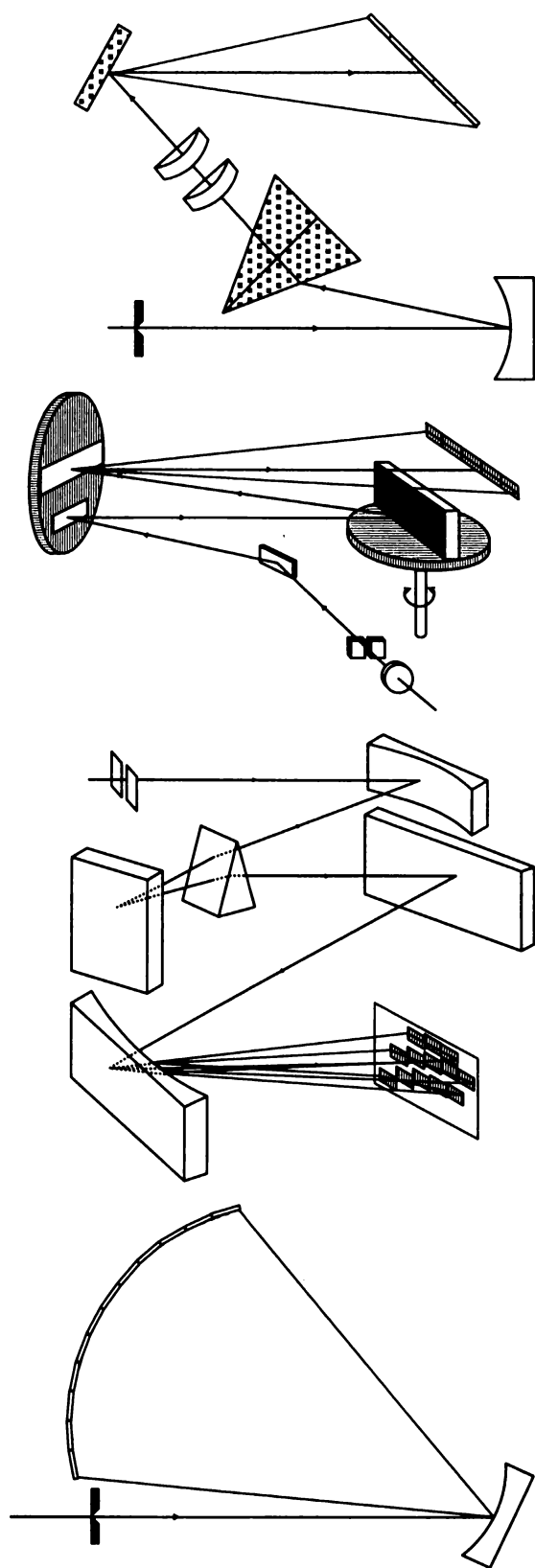
Селюнин Денис Олегович – инженер Института автоматики и электрометрии СО РАН.

Область научных интересов – микроэлектроника, оптоэлектроника.

Автор одной публикации.

В настоящее время в отечественных спектральных лабораториях находится много спектрографов и квантометров, предназначенных для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Хотя возраст этих приборов часто составляет десятки лет, считать их полностью устаревшими нельзя. В таких приборах, как известно, для регистрации спектров использовали фотопластинки и фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Именно эти системы регистрации следует считать морально устаревшими. В то же время их оптико-механические системы [1] имеют практически те же характеристики, что и оптико-механические системы современных спектральных комплексов.

Оптические схемы и основные характеристики (обратная линейная дисперсия и рабочий спектральный диапазон) распространенных спектральных приборов показаны на рис. 1. Так, призмные спектрографы ИСП-30 и ИСП-28 имеют нелинейную зависимость дисперсии от длины волны, которая в коротковолновой области спектра является достаточной для решения многих аналитических задач. Спектрографы с плоской дифракционной решеткой ДФС-8, ДФС-13, PGS-2 обладают постоянной линейной дисперсией с возможностью выбора спектрального диапазона. Спектрограф СТЭ-1 создан на основе оптической схемы со скрещенной дисперсией и работает в 3, 4 и 5-м порядках дифракционной решетки. Для разделения порядков используется призма.



Спектральные приборы:

– призмные

ИСП-28, ИСП-30

диапазон 210 – 600 нм
0,4 – 30 нм / мм

– с плоской дифракционной решеткой

диапазон 190 – 1000 нм

нм / мм

ДФС-8

0,3; 0,6

ДФС-13

0,1; 0,2; 0,4

PGS-2

0,74

– со скрещенной дисперсией

	нм / мм	диапазон, нм
СТЭ-1	0,38	220 – 270 (208 – 272)*
	0,47	252 – 337 (272 – 355)*
	0,64	336 – 450 (380 – 445)*

– с вогнутой дифракционной решеткой

	нм / мм	диапазон, нм
МФС-4, 6, 7, 8	0,55	190 – 410
МФС-3, 5	0,83	190 – 500
ДФС-10М	0,41	200 – 700
ДФС-36	0,26	200 – 500
ДФС-41	0,55	175 – 380
ДФС-51	0,41	170 – 340
ДФС-458С	0,52	230 – 350
		(190 – 370)*
SpectroLab	0,35	170 – 500
Polyvac	0,5	175 – 450
Atomcomp/ICAP	0,55	175 – 450

Рис. 1. Оптические схемы и характеристики спектральных приборов (* – рабочий спектральный диапазон, если он изменяется при установке анализатора МАЭС)

Прибор имеет постоянную дисперсию в каждом из порядков и способен решать широкий круг задач. Оптические системы со скрещенной дис-

персией, работающие в высоких порядках спектра и называемые иначе эшелле-спектрометрами, используются в приборах Optima, IRIS [2] и

Vista-Varian. Оптическая схема Пашена-Рунге спектрометров МФС-4, 6, 7, 8 и их вакуумных аналогов ДФС-41, 51, а также ДФС-10, 36, 44 является, на наш взгляд, наиболее оптимальной. Кроме входной щели она содержит только один оптический элемент - вогнутую дифракционную решетку, что позволяет уменьшить количество рассеянного света и искажения спектра в сравнении с другими оптическими схемами. Фокальная поверхность со спектром располагается в общем случае по криволинейной поверхности. По такой оптической схеме построены приборы Baird, Polivas и ARL, а также спектрометры фирмы Spectro. За последнее время в области атомно-эмиссионного спектрального анализа не появилось новой оптической схемы спектрометра, существенно отличающейся от изложенных выше. Этот факт можно объяснить тем, что известные принципы рефракционной и дифракционной оптики уже реализованы, а новых пока нет.

Наблюдаемый в настоящее время прогресс в микроэлектронике, компьютерной технике и программировании привел к тому, что в области атомно-эмиссионного спектрального анализа появились новые системы регистрации и обработки спектров (анализаторы спектров), имеющие в своем составе многоэлементные твердотельные детекторы излучения (ТДИ) [2]; аналого-цифровые преобразователи (АЦП) с количеством разрядов 16 и выше, необходимые для получения широкого динамического диапазона, со временем оцифровки 1 мкс и меньше; быстродействующие интерфейсы связи регистрирующего и компьютерного оборудования 100 Мбит/с и выше для передачи больших объемов получаемых спектральных данных, а также мощные программные пакеты для обработки спектральных данных с целью повышения качества анализа.

Цель настоящей статьи – ознакомить специалистов с результатами работы авторов по созданию современной системы регистрации спектров на основе твердотельных детекторов излучения большого размера (многокристалльных сборок) [3] - анализаторов многоканальных атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС). Анализаторы МАЭС используются на выходе спектрографов и спектрометров вместо фотопластинок и ФЭУ и предназначены для измерения интенсивностей спектральных линий и последующего количественного, полуколичественного и качественного элементного анализа вещества. В настоящее время анализаторы МАЭС сертифици-

рованы Госстандартом России как средство измерения интенсивностей спектральных линий и широко применяются в атомно-эмиссионном спектральном анализе.

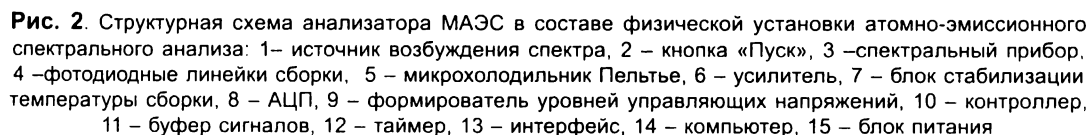
Работа по созданию анализаторов МАЭС на основе многокристалльных сборок линеек фотодиодов для решения задач атомно-эмиссионного анализа начата нами в 1992 году. Отметим основные проблемы, связанные с построением анализаторов спектра. Большой рабочий динамический диапазон ТДИ выдвигает повышенные требования к стабильности амплитуды постоянных и импульсных сигналов формирователя уровней управляющих напряжений. С другой стороны, усилитель выходного сигнала должен обеспечить высокое качество его преобразования для оцифровки АЦП с большим количеством разрядов (16) и с малым временем оцифровки τ (около 1 мкс). Время оцифровки определяет минимальное время экспозиции¹ $T_{\text{мин}} = \tau \cdot N$, где N – количество фотоячеек сборки. Интерфейс должен иметь достаточное быстродействие для передачи больших объемов данных в компьютер, причем время передачи спектра в компьютер не должно существенно увеличивать минимальное время экспозиции. Стабилизация температуры многокристалльной сборки ТДИ должна обеспечить стабильность темнового тока для возможности его коррекции, а также постоянство геометрических размеров сборки. Высокие требования к электронике управления сборками привели к использованию самой современной элементной базы.

Необходимо также отметить, что источник возбуждения атомно-эмиссионного спектра чаще всего создает высокий уровень электромагнитных помех. Поэтому анализатор должен обладать высокой помехозащищенностью – в нем должны быть предусмотрены фильтры по питанию, гальваническая развязка интерфейса, экранирующий корпус. Анализатор должен иметь элементы механического сопряжения со спектрометрами, обеспечивающие установку его фоточувствительной области на поверхность фокусировки спектра.

За время, прошедшее с момента создания первого анализатора МАЭС в 1993 году, проведено усовершенствование его элементной базы и конструкции без существенного изменения структурной схемы. Структура анализатора в составе физической установки приведена на рис. 2. Собственно анализатор МАЭС выделен пунктирной линией и включает в себя многокристалльную

¹ Время экспозиции – время накопления электронов, рожденных в фотоячейках под действием фотонов регистрируемого спектра.

ки по фотоэлектрическому преобразованию оптического спектра в выходной сигнал при заданном времени экспозиции, его оцифровки и ввода в компьютер (количество вводимых за один цикл измерения спектров обычно составляет несколько сотен). Кроме того, блок электронной регистрации имеет несколько входных и выходных сигналов в буфере сигналов, использующихся, в частности, для обслуживания кнопки «Пуск» и включения/выключения источника возбуждения спектра. Получение, обработка и анализ атомно-эмиссионных спектров осуществляется программным обеспечением «Атом» [3].



го детектора, установленной вместо устаревших систем регистрации (фотопластинок и ФЭУ) спектральных приборов (см. рис. 1). Принцип и особенности работы многокристалльных сборок (твёрдых детекторов излучения большого размера) изложены в [4]. Отметим только, что фотодиодные линейки в многокристалльных сборках начинают и заканчивают регистрацию спектра одновременно. Дальнейшая работа анализатора протекает следующим образом. Контроллер обеспечивает управление блоком электронной регистрации, а также связь с компьютером через интерфейс. После ввода в таймер времени экспозиции последний начинает выдавать импульсы, период которых соответствует заданному време-

ни экспозиции. По приходу этих импульсов контроллер формирует временную диаграмму сигналов, которые поступают в формирователь уровней управляющих напряжений, с выхода которого они подаются для управления блоком многоканального детектора. Под управлением этих сигналов блок многоканального детектора проводит параллельное накопление генерированных зарядов всех фотоячеек и последовательный вывод сигналов. После усиления сигналы фотоячеек подвергаются аналого-цифровому преобразованию, а полученные цифровые значения передаются контроллером через интерфейс в компьютер. Связь блока электронной регистрации с компьютером осуществляется с использованием стандартного интерфейса связи Ethernet-100, который позволяет объединить несколько анализаторов МАЭС для работы в составе одного спектрального комплекса. Это необходимо при построении систем регистрации спектра, имеющего большую протяженность (например, для спектрометра ДФС-36), или при одновременном использовании двух спектрометров. Охлаждение и стабилизация температуры сборок осуществляется с помощью термоэлектрических холодильников Пельтье, входящих в состав электронной системы стабилизации температуры. Влияние дрейфа спектральных линий на результаты атомно-эмиссионного анализа в этом случае практически исключено за счет автоматической коррекции температурного сдвига спектров по 2-3 реперным линиям на сборку.

Характеристики анализатора МАЭС: тип детектора – многоэлементный, полупроводниковый, линейный; количество кристаллов – от 1 до 24; количество фоточувствительных ячеек – от 2580 до 62000; шаг структуры ячеек – 12,5 мкм; их высота – 1 мм; непрерывный участок регистрации спектра – до 40 см; рабочий спектральный диапазон – 160 ÷ 1100 нм; динамический диапазон выходного сигнала – 10^4 ; скорость регистрации – до 10 спектров в секунду; полное время экспозиции задается от компьютера и не ограничено. Анализатор МАЭС как средство измерения интенсивностей спектральных линий обладает следующими метрологическими характеристиками:

- диапазон измерения интенсивности спектральных линий составляет 0.01 ÷ 100 единиц условной шкалы (%);
- среднее квадратическое отклонение выходного сигнала не превышает 0.03 %;
- относительная погрешность измерения при интенсивности спектральной линии большей 1 % не превышает 3 %;

- абсолютная погрешность при интенсивности спектральной линии меньшей 1 % не превышает 0.03 %.

Аналитические возможности анализатора МАЭС приведены в [5]. Отметим его преимущества:

а) в сравнении с фотопластинками

- прямое фотоэлектрическое преобразование оптического изображения спектра в электрические сигналы с последующим преобразованием в цифровые коды и вводом в компьютер;
- более широкий диапазон спектральной чувствительности;
- более широкий динамический диапазон;
- получение результатов анализа в реальном времени;
- развитый программный сервис, в том числе по ведению базы данных и архивов;
- позволяет ускорить разработку новых аналитических методик количественного, полуколичественного и качественного атомно-эмиссионного спектрального анализа элементного состава вещества.

б) в сравнении с фотоумножителями

- более высокая квантовая эффективность;
- более широкий диапазон спектральной чувствительности;
- отсутствие ограничений на количество регистрируемых спектральных линий;
- возможность анализа формы спектральной линии;
- возможность учета фона под спектральной линией;
- возможность автоматической коррекции температурного сдвига спектров по реперным линиям;
- более высокая надежность работы и малый вес.

Анализатор МАЭС зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 21013-01 и допущен к применению на территории Российской Федерации, и, кроме того, имеет сертификат Казахстана. Поверка анализатора осуществляется в соответствии с Методикой поверки, утвержденной Всероссийским научно-исследовательским институтом оптико-физических измерений, г. Москва. Анализаторы МАЭС выпускаются серийно предприятием ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск (лицензия Госстандарта № 000522-UP от 18.07.2003 г. на производство таких приборов как средств измерений). Предприятие имеет сертифицированную систему качества, удовлетворяющую требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2001 (соответствует междуна-

родному стандарту ISO 9001:2000). Метрологическая служба предприятия аккредитована на право поверки анализаторов МАЭС и информационно-измерительных комплексов с анализаторами МАЭС для собственных нужд и сторонних организаций.

В заключение отметим, что, начиная с 1993 года, создано более 200 анализаторов МАЭС, ко-

торые используются в 150 промышленных и научных организациях России, Казахстана, Украины, Латвии и Южной Кореи. Применение созданных анализаторов в составе спектральных приборов позволило пользователям автоматизировать и упростить процесс проведения анализов, расширить круг анализируемых материалов и снизить пределы обнаружения аналитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пейсахсон И.В. Оптика спектральных приборов. Ленинград: Машиностроение, 1970. 270 с
2. Шелпакова И.Р. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе (обзор) / И.Р.Шелпакова, В.Г.Гаранин, В.А.Лабусов // Завод. лаб. 1999. №10. С.3-16
3. Гаранин В.Г. Атом - программное обеспечение анализатора МАЭС / В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов, Д.В.Петроченко, А.В.Смирнов // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, № 2. С.116-124.
4. Лабусов В.А. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения большого размера для атомно-эмиссионного спектрального анализа / В.А.Лабусов, В.И.Попов, А.В.Бехтерев и др. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, №2. С.104-109.
5. Гаранин В.Г. О погрешности регистрации и обработки спектров эмиссии многоканальным анализатором эмиссионных спектров / В.Г.Гаранин, И.Р.Шелпакова // Завод. лаб. 1998. Т.64, №9. С.23-25.

* * * * *

MAES ANALYZERS AND THEIR USAGE FOR REGISTRATION AND PROCESSING ATOMIC-EMISSION SPECTRA

V.A.Labusov, V.I.Popov, A.N.Putnikov, A.V.Behterev, D.O.Selunin

Development results of multichannel atomic-emission spectra (MAES) analyzers based on large multichannel solid-state detectors are presented. MAES analyzer is a modern device for measuring spectral lines intensities and subsequent quantitative, semiquantitative and qualitative elemental analysis of materials. The paper shows structural scheme of MAES analyzer and optical schemes and parameters of spectrometers equipped with MAES.
